

D 1



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 43 414 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 43 414.6
㉑ Anmeldetag: 5. 9. 2001
㉒ Offenlegungstag: 27. 3. 2003

⑤ Int. Cl. 7:
C 09 D 5/46
C 09 D 183/04
C 09 D 175/04
C 09 D 5/34
C 09 D 5/02
C 09 D 4/00
C 09 J 183/04
C 09 J 175/04

DE 101 43 414 A 1

≡ PAT 00342

⑦ Anmelder: BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE	⑦ Erfinder: Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE; Hommes, Peter, Dr., 97299 Zell, DE; Armbrust, Manuela, 48165 Münster, DE; Röckrath, Ulrike, Dr., 48308 Senden, DE
⑧ Vertreter: Dres Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen	⑥ Entgegenhaltungen: DE 199 10 876 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤ Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polysiloxan-Sole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
- ⑥ Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polysiloxan-Sole, (Dual-Cure-Polysiloxan-Sole) herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation
- (A) mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung der allgemeinen Formel I:
- $$X_m Si(R-Y_n)_{4-m}$$
- worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:
- m 1, 2 oder 3;
 - n 1, 2 oder 3;
 - X hydrolysierbarer Rest;
 - R nicht hydrolysierbarer zweibindiger organischer Rest;
 - Y blockierte Isocyanatgruppe;
- in der Gegenwart von
- (B) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe;
- Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung.

DE 101 43 414 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polysiloxan-Sole. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polysiloxan-Solen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polysiloxan-Sole als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder als Bestandteile thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

[0002] Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die gemeinsame Härtung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen mit Hitze und aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

[0003] Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polysiloxan-Sole (Dual-Cure-Polysiloxan-Sole) sind seit langem bekannt. Sie werden beispielsweise unter der Marke Ormocer® (organically modified ceramic) vertrieben und dienen der Herstellung vergleichsweise dünner, kratzfester Beschichtungen.

[0004] Beispielsweise geht aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A1 eine Beschichtung einer Dicke von 2 bis 18 µm hervor, die durch die Hydrolyse und Kondensation eines Beschichtungsstoffs mit 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die monomeren Ausgangskomponenten, einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung der allgemeinen Formel I



hergestellt wird. In der allgemeinen Formel I bedeutet X einen hydrolysierbaren Rest, R steht für einen nicht hydrolysierbaren zweibindigen organischen Rest und Y steht für eine blockierte Isocyanatgruppe. Die Indizes m und n stehen unabhängig voneinander für 1, 2 oder 3. Die hydrolysierbaren Siliziumverbindung I können nicht nur über die Hydrolyse und Kondensation der Reste X vernetzt werden, sondern auch über die blockierten Isocyanatgruppen mit Verbindungen, die isocyanatreaktive Gruppen enthalten. Die Beschichtungsstoffe können durch Wärmebehandlung und/oder durch Behandlung mit Strahlung vorzugsweise IR, Elektronenstrahlung, UV oder Mikrowellen ausgehärtet werden.

[0005] Die Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Siliziumverbindung I in der Gegenwart von Verbindungen, die mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthalten, geht aus der deutschen Patentanmeldung nicht hervor. Außerdem wird die Verwendung des bekannten Beschichtungsstoffs zur Modifizierung von an sich bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffen nicht beschrieben.

[0006] Aus der deutschen Patentanmeldung DE 38 36 815 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen durch Hydrolyse und Kondensation mindestens einer Siliziumverbindung der allgemeinen Formel



bekannt. Hierin steht R für einen nicht hydrolysierbaren Rest, der unter anderem auch olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten kann. Der Rest X steht für einen hydrolysierbaren Rest. Die bekannten Beschichtungsstoffe enthalten noch mindestens eine polyfunktionelle organische Verbindung mit aktivierbaren funktionellen Gruppen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um blockierte Polyisocyanate und Polyester.

[0007] Die Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Siliziumverbindung I in der Gegenwart von Verbindungen, die mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppen enthalten, geht aus der deutschen Patentanmeldung nicht hervor. Außerdem wird die Verwendung des bekannten Beschichtungsstoffs zur Modifizierung von an sich bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffen nicht beschrieben.

[0008] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 365 027 A2 ist ein Verfahren zur bildmäßigen Beschichtung von Substraten bekannt. Dabei wird ein Beschichtungsstoff verwendet, der durch Hydrolyse und Kondensation von 25 bis 100 Mol-% mindestens einer Siliziumverbindung der Formel



herstellbar ist. Hierin bedeutet R' eine hydrolysestabile, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung polymerisierbare Gruppe und R einen hydrolysierbaren Rest. Als polymerisierbare Gruppen werden Epoxidgruppen und/oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthaltende Reste eingesetzt.

[0009] Den Beschichtungsstoffen können noch Verbindungen zugesetzt werden, die ebenfalls einer Polymerisation zugänglich sind. Beispielsweise werden reaktive (Meth)Acrylatmonomere, wie Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Pentaerythrittriäcrylat, Pentaerythrittetraäcrylat, Urethandimethacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, 1,6-Hexandiol diäcrylat und die entsprechenden Präpolymere, aufgeführt und als wirkungsgleich nebeneinander gestellt. D.h., daß Trimethylolpropandiacrylat und Pentaerythrittriäcrylat, die 2 bzw. 3 reaktive funktionelle Gruppen mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und eine isocyanatreaktive Hydroxylgruppe enthalten, keine besondere technische Wirkung beigemessen wird.

[0010] Nach der Applikation des bekannten Beschichtungsstoffs auf ein Substrat wird die resultierende Naßschicht durch punktförmiges Erwärmen oder durch bildmäßige Belichtung gehärtet, wonach die nicht gehärteten Bereiche mit Hilfe von Lösemitteln und/oder verdünnten Laugen entfernt werden.

[0011] Die Verwendung der bekannten Beschichtungsstoffe für die Modifizierung an sich bekannter Dual-Cure-Beschichtungsstoffe wird in der europäischen Patentanmeldung nicht beschrieben.

[0012] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 450 625 A1 ist ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoff-

DE 101 43 414 A 1

substraten bekannt, bei dem man einen Beschichtungsstoff verwendet, der durch Hydrolyse und Kondensation von hydrolysierbaren Siliziumverbindung hergestellt wird. Die hydrolysierbaren Siliziumverbindung enthalten 1 bis 40 Mol-% nicht hydrolysierbarer Gruppen, die ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen. Zusätzlich enthalten sie Siliziumverbindung mit nicht hydrolysierbaren Gruppen, die über einen Mercaptoest verfügen. Die applizierten Beschichtungsstoffe werden mit aktinischer Strahlung gehärtet und ggf. thermisch nachgehärtet. Alternativ können sie nur thermisch gehärtet werden.

[0013] Die Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Siliziumverbindungen in der Gegenwart von Verbindungen, die mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppen enthalten, geht aus der deutschen Patentanmeldung nicht hervor. Außerdem wird die Verwendung des bekannten Beschichtungsstoffs zur Modifizierung von an sich bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffen nicht beschrieben.

[0014] Die bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe auf der Basis von hydrolysierbaren Polysiloxan-Solen liefern kratzfeste Beschichtungen. Dabei läßt die Haftung der Beschichtungen auf den Substraten oft zu wünschen übrig. Außerdem ist es wegen des vergleichsweise niedrigen Feststoffgehalts der bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffe nicht oder nur mit vergleichsweise großem Aufwand möglich, Beschichtungen einer Schichtdicke > 10 µm herzustellen. Deshalb ist es auch schwierig und verfahrenstechnisch aufwendig, großflächige Substrate, wie beispielsweise lackierte Automobilkarosserien, mit den bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffen auf der Basis von hydrolysierbaren Polysiloxan-Solen kratzfest auszurüsten.

[0015] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 872 500 A1 sind thermisch härtbare Beschichtungsstoffe auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern und blockierten Polyisocyanaten bekannt, die kratzfesten Beschichtungen einer Schichtdicke von 20 bis 40 µm liefern. Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man ein Silan, wie etwa N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäurediethylester, mit kolloidalen Metalloxiden umsetzt. Die Umsetzung kann auch in der Gegenwart von Vinyl- und Allylgruppen enthaltenden Siloxanen durchgeführt werden. Diese Verbindungen werden jedoch mit zahlreichen anderen Siloxanen, die keine Vinyl- und Allylgruppen enthalten, in einem Atemzug genannt, und es wird nicht auf eine mögliche Dual-Cure hingewiesen. Die bekannten Beschichtungsstoffe werden daher auch nur thermisch vernetzt.

[0016] Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, insbesondere Dual-Cure-Klarlacke, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile, wie Bindemittel, Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls Reaktivverdünner enthalten, sind beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 198 18 735 A1, DE 199 08 013 A1, DE 199 08 018 A1, DE 199 20 799 A1 oder DE 199 20 801 A1, der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 oder der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170 bekannt.

[0017] Die bisher bekannten Dual-Cure-Klarlacke und die hieraus hergestellten Beschichtungen weisen ein durchaus vorteilhaftes Eigenschaftsprofil auf, das es zu erhalten gilt.

[0018] Die bekannten Dual-Cure-Klarlacke zeigen aber im kontinuierlichen Lackierprozeß, wie er beispielsweise im Durchlaufbetrieb in der Lackieranlage einer Kraftfahrzeugfabrik durchgeführt wird, gewisse Schwächen. In diesen Lackieranlagen werden die applizierten Dual-Cure-Klarlacke auf den Karosserien zunächst bei höheren Temperaturen getrocknet und thermisch gehärtet, wonach sie unmittelbar anschließend möglichst ohne wesentliche Abkühlung mit UV-Strahlung gehärtet werden.

[0019] Da die Karosserien komplex geformte dreidimensionale Substrate darstellen, weisen sie zahlreiche Schattenzonen, wie Höhlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschnitten oder Kanten, auf. Die optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit UV-Strahlung ist aber apparativ und regeltechnisch sehr aufwendig und zeitraubend, weil hierbei zusätzlich Punkt-, Kleinflächen- und Rundumstrahler, verbunden mit automatischen Bewegungseinrichtungen, verwendet werden müssen.

[0020] Wird aber auf eine optimale Ausleuchtung verzichtet, mußte bisher in Kauf genommen werden, daß die resultierenden Beschichtungen oder Lackierungen in den Schattenzonen ein unbefriedigendes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil haben. Insbesondere erreichen sie nicht die Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit der vollständig gehärteten Beschichtungen oder Lackierungen außerhalb der Schattenzonen. Dies kann nicht nur bei der späteren Nutzung der Kraftfahrzeuge Probleme bereiten, sondern bereits beim weiteren Lackierprozeß in der Lackieranlage und bei dem weiteren Herstellprozeß, beispielsweise beim Einbau von Sitzen, Türen, Fenstern, elektrischen Teilen und Motoren in die lackierten Karosserien. Hierbei kann es leicht zur Schädigung der Lackierungen durch mechanische und chemische Einwirkung kommen.

[0021] Die vorstehend geschilderten Probleme treten auch bei den Dual-Cure-Dichtungsmassen und -Klebstoffen des Standes der Technik und den hieraus hergestellten Dichtungen und Klebschichten auf.

[0022] In der nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 41 635 7 wird ein Dual-Cure-Beschichtungsstoff beschrieben, der

- (A) mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend im statistischen Mittel mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül, und
- (B) mindestens ein Bindemittel mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

enthält. Darüber hinaus kann der Dual-Cure-Beschichtungsstoff noch die unterschiedlichsten Zusatzstoffe enthalten; Polysiloxan-Sole werden indes nicht erwähnt.

[0023] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polysiloxan-Sole (Dual-Cure-Polysiloxan-Sole) bereitzustellen, die durch Hydrolyse und Kondensation mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung herstellbar sind und die als solche als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen zur Herstellung hochkratzfester Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet werden.

DE 101 43 414 A 1

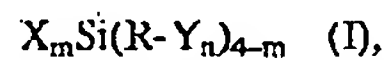
können Die neuen Dual-Cure-Polysiloxan-Sole sollen sich bei Raumtemperatur herstellen und lagern lassen

[0024] Insbesondere aber sollen die neuen Dual-Cure-Polysiloxan-Sole als Bestandteile von an sich bekannten Dual-Cure-Beschichtungsstoffen, -Klebstoffen und -Dichtungsmassen, insbesondere von Dual-Cure-Klarlacken, verwendbar sein. Dabei sollen sie in den neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen, -Klebstoffen und -Dichtungsmassen keine Trübungen hervorrufen, sondern homogen verteilbar sein

[0025] Des weiteren sollen die neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, speziell die neuen Dual-Cure-Klarlacke, ohne besonderen technischen Aufwand Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen, mit einer hohen Schichtdicke, die für ihre technische Funktion notwendig und vorteilhaft ist, liefern. Dabei sollen insbesondere die neuen Klarlackierungen einen hohen Glanz, eine hohe Klarheit, eine hohe Schwitzwasserbeständigkeit, eine hervorragende Zwischenschichthaftung, eine hohe Härte auch in den Schattenzonen von Substraten, eine hohe Kratzfestigkeit sowie eine sehr gute Witterungsbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit aufweisen

[0026] Demgemäß wurden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polysiloxan-Sole gefunden, die durch Hydrolyse und Kondensation

(A) mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

m 1, 2 oder 3;

n 1, 2 oder 3;

X hydrolysierbarer Rest;

R nicht hydrolysierbarer zweibindiger organischer Rest;

Y blockierte Isocyanatgruppe;

in der Gegenwart von

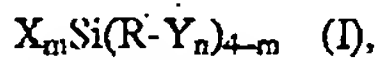
(B) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe;

herstellbar sind

[0027] Im folgenden werden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polysiloxan-Sole der Kürze halber als "erfindungsgemäße Sole" bezeichnet

[0028] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Polysiloxan-Solen durch Hydrolyse und Kondensation

(A) mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

m 1, 2 oder 3;

n 1, 2 oder 3;

X hydrolysierbarer Rest;

R nicht hydrolysierbarer zweibindiger organischer Rest;

Y blockierte Isocyanatgruppe;

in der Gegenwart von

(B) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe;

gefunden.

[0029] Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Polysiloxan-Sole der Kürze halber als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

[0030] Des weiteren wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Sole als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen zur Herstellung von hochkratzfesten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen gefunden.

[0031] Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Sole als Bestandteil von Dual-Cure-Beschichtungsstoffen, -Klebstoffen und -Dichtungsmassen, insbesondere von Dual-Cure-Klarlacken, zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere von Klarlackierungen, gefunden.

[0032] Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

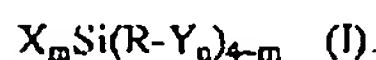
[0033] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Sole gelöst werden konnte. Besonders überraschte, daß die erfindungsgemäßen Sole bei Raumtemperatur hergestellt und gelagert werden konnten, was logistisch, apparativ, verfahrenstechnisch und sicherheitstechnisch von großem Vorteil ist.

[0034] Insbesondere war es wegen der unterschiedlichen stofflichen Zusammensetzung nicht zu erwarten gewesen, daß sich die erfindungsgemäßen Sole problemlos in an sich bekannte Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -

DE 101 43 414 A 1

Dichtungsmassen einarbeiten ließen, ohne daß es dabei zu Trübungen oder Ausfällung von Bestandteilen kam. Dies ermöglichte insbesondere die Herstellung von neuen Dual-Cure-Klarlacken, bei denen Trübungen einen Einsatz für die Herstellung hochwertiger Klarlackierungen von vornherein unmöglich gemacht hätten.

- [0035] Außerdem überraschte, daß die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlackierungen auch in den Schattenzonen von komplex geformten Substraten, wie Kraftfahrzeugkarosserien, harte und kratzfesten Klarlackierungen lieferten, die bei dem weiteren Herstellprozeß der betreffenden Kraftfahrzeuge in der Linie nicht mehr so leicht geschädigt wurden.
- [0036] Insgesamt überraschte die außerordentlich breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Sole, die sich von pigmentierten und nicht pigmentierten Dual-Cure-Beschichtungsstoffen über pigmentierte und nicht pigmentierte Klebstoffe bis hin zu pigmentierten und nicht pigmentierten Dichtungsmassen spannte.
- [0037] Die erfindungsgemäßen Sole sind herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung (A) der allgemeinen Formel I:



- [0038] In der allgemeinen Formel I steht der Index m für 1, 2 oder 3, insbesondere 1.
- [0039] Unabhängig davon steht der Index n für 1, 2 oder 3, insbesondere 1.
- [0040] Der Rest R steht für einen nicht hydrolysierbaren, zweibindigen organischen Rest. Vorzugsweise wird der Rest R aus der Gruppe, bestehend aus zweibindigen Resten, die sich von mindestens einer der folgenden organischen Verbindungen ableiten:

- (i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;
- (ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie
- (iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

ausgewählt

- [0041] Beispiele geeigneter Heteroatome sind Sauerstoff-, Stickstoff-, Bor-, Silizium-, Schwefel- oder Phosphoratome.
- [0042] Beispiele geeigneter Substituenten, für die vorstehend genannten Reste R sind Halogenatome, insbesondere Fluor- und Chloratome, Nitrogruppen oder Nitrilgruppen sowie die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A1, Seite 2, Zeilen 42 bis 45, beschriebenen Substituenten.
- [0043] Beispiele geeigneter Aromaten sind Benzol und Naphthalin.
- [0044] Beispiele geeigneter Heteroaromaten sind Thiophen, Pyridin oder Triazin.
- [0045] Beispiele geeigneter Alkane sind solche mit 2 bis 20 C-Atomen im Molekül wie Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Neopentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, Dodecan, Hexadecan oder Eicosan.
- [0046] Beispiele geeigneter Alkene sind Ethylen und Propylen.
- [0047] Beispiele geeigneter Cycloalkane sind Cyclopentan und Cyclohexan.
- [0048] Beispiele geeigneter Cycloalkene sind Cyclopenten und Cyclohexen.
- [0049] Beispiele geeigneter Alkylcycloalkane sind Methylcyclopentan und Methylcyclohexan.
- [0050] Beispiele geeigneter Alkylcycloalkene sind Methylcyclopenten und Methylcyclohexen.
- [0051] Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkane sind Allyl- und Vinylcyclopentan und Allyl- und Vinylcyclohexan.
- [0052] Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkene sind Vinylcyclopenten und Vinylcyclohexen.
- [0053] Beispiele geeigneter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Vinyl, Allyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, 4-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexenyl, 3-Allylcyclohexenyl oder 4-Vinylcyclohexenyl.
- [0054] Weitere Beispiele geeigneter Reste R sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A1, Seite 2, Zeilen 40 bis 42, bekannt.
- [0055] Vorzugsweise leiten sich die Reste R von organischen Verbindungen ab, die als solche unsubstituiert sind oder deren Substituenten unsubstituiert sind.
- [0056] Vorteilhafterweise enthalten diese Verbindungen auch keine Heteroatome in ihren Ketten und/oder in ihren Ringen und/oder in den Ketten und/oder den Ringen ihrer Substituenten.
- [0057] Besondere Vorteile resultieren, wenn sich die Reste R von linearen Alkanen ableiten, welche die vorstehend genannten vorteilhaften Bedingungen erfüllen. Weitere Vorteile resultieren, wenn sie sich von Ethan, Propan, Butan, Pentan oder Hexa, insbesondere Propan, ableiten.
- [0058] Bei den Resten Y handelt es sich um blockierte Isocyanatgruppen.
- [0059] Als Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Isocyanatgruppen können eine üblichen und bekannten Blockierungsmittel verwendet werden. Vorzugsweise werden die Blockierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus

- (i) Phenolen, wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, tert-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert-Butyl-4-hydroxytoluol;
- (ii) Lactamen, wie ε-Caprolactam, δ-Valerolactam, γ-Butyrolactam oder β-Propiolactam;
- (iii) aktiven methylenischen Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- (iv) Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalko-

- hol, i-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- (v) Mercaptanen, wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- (vi) Säureamiden, wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- (vii) Imiden, wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- (viii) Aminen, wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- (ix) Imidazolen, wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- (x) Harnstoffen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylharnstoff, Ethylthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- (xi) Carbamaten, wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- (xii) Iminen, wie Ethylenimin;
- (xiii) Oximen, wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyléthylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorhexanonoxime;
- (xiv) Salzen der schwefeligen Säure, wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- (xv) Hydroxamsäureestern, wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- (xvi) substituierten Pyrazolen und Triazolen; sowie
- (xvii) Gemischen dieser Blockierungsmittel;

ausgewählt. Bevorzugt werden substituierte Pyrazole, wie sie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 159 117 A1 bekannt sind, und Triazole, wie 1,2,4-Triazol, sowie Gemische aus substituierten Pyrazolen und Triazolen verwendet.

[0060] Bei den Resten X der allgemeinen Formel I handelt es sich um einbindige hydrolysierbare Reste.

[0061] Vorzugsweise werden die Reste X aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und Halogenatomen, Hydroxylgruppen und primären und sekundären Aminogruppen sowie substituierten und unsubstituierten Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Alkoxycarbonyl-, Cycloalkoxycarbonyl- und Aryloxycarbonylgruppen, ausgewählt. Bevorzugt werden die hydrolysierbaren Reste X aus der Gruppe der Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, tert-Butoxy- und sec-Butoxygruppen, speziell Methoxy- und Ethoxygruppen, ausgewählt.

[0062] Beispiele besonders vorteilhafter, erfindungsgemäß zu verwendender hydrolysierbarer Siliziumverbindungen (A) sind 3-Isocyanatopropyl-trimethoxysilan, -triethoxysilan, -dimethoxy-ethoxy-silan, -methoxy-diethoxy-silan, Di-(3-isocyanatopropyl)-dimethoxysilan, -diethoxysilan und -methoxy-ethoxy-silan und Tris-(3-isocyanatopropyl)-methoxysilan und -ethoxysilan, insbesondere 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilan, die mit einer stöchiometrischen Menge der vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel blockiert wurden.

[0063] Die Menge an hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (A), die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (A) in einer Menge von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 45, besonders bevorzugt 3 bis 40, ganz besonders bevorzugt 4 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0064] Erfindungsgemäß werden die vorstehend beschriebenen hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (A) der allgemeinen Formel I in der Gegenwart mindestens einer Verbindung (B), enthaltend

- (i) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei, ganz besonders bevorzugt mindestens vier und insbesondere fünf reaktive funktionelle Gruppe(n) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und
- (ii) mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe,

hydrolysiert und kondensiert

[0065] Dabei können sie im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, während und/oder nach, insbesondere vor, der Hydrolyse und Kondensation den hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (A) zugesetzt werden.

[0066] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen"), bevorzugt angewandt.

[0067] Gut geeignete Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen von besonderem Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0068] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Thiolgruppen, Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

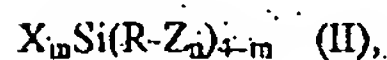
[0069] Beispiele geeigneter Verbindungen (B) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 2, Zeilen 24 bis 36, Spalte 3, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 33, und Spalte 6, Zeilen 34 bis 68, bekannt. Gut geeignete Bei-

DE 101 43 414 A 1

spiele sind Pentaerythrittriacylat, das unter der Marke Sartomer® 444 D von der Firma Cray Valley, Frankreich, vertrieben wird, sowie Dipentaerythritpentaacrylat, das unter der Marke Sartomer® 399 von derselben Firma vertrieben wird.
 [0070] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Sole an den Verbindungen (B) kann ebenfalls breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden die Verbindungen (B) in einer Menge von 1 bis 60, bevorzugt 2 bis 50, besonders bevorzugt 3 bis 40, ganz besonders bevorzugt 5 bis 35 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0071] Bei der Hydrolyse und Kondensation kann noch mindestens eine der nachstehend beschriebenen Verbindungen (C) bis (G) als Ausgangsprodukt zugegen sein.

[0072] Beispielsweise kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Hydrolyse und Kondensation in der Gegenwart mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung (C) der allgemeinen Formel II:



worin die Indizes m und n und die Variablen X und R die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, durchgeführt werden.

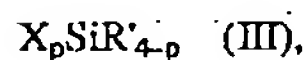
[0073] In der allgemeinen Formel II steht Z für eine der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere eine Aminogruppe, eine der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und/oder eine Epoxidgruppe.

[0074] Beispiele geeigneter hydrolysierbarer Siliziumverbindungen (C) der allgemeinen Formel II sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A1, Seite 2, Zeile 56, bis Seite 3, Zeile 2; der europäischen Patentanmeldung EP 0 450 625 A1, Seite 3, Zeile 42, bis Seite 4, Zeile 9; der europäischen Patentanmeldung EP 0 365 027 A2, Seite 3, Zeilen 16 bis 31; der deutschen Patentanmeldung DE 38 36 815 A1, Seite 2, Zeile 57, bis Seite 3, Zeile 31, oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 872 500 A1, Seite 4, Zeilen 37 bis 49, bekannt.

[0075] Besonders gut geeignet sind 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Glycidoxypyltrimethoxysilan.

[0076] Sofern verwendet, kann die Menge an hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (C) der allgemeinen Formel II, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (C) in einer Menge von 1 bis 45, bevorzugt 2 bis 40, besonders bevorzugt 3 bis 35, ganz besonders bevorzugt 4 bis 30 und insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0077] Die Hydrolyse und Kondensation kann des weiteren in der Gegenwart mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung (D) der allgemeinen Formel III durchgeführt werden:

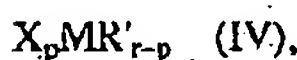


worin der Index p = 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 2, 3 oder 4, X mindestens einen der vorstehend beschriebenen hydrolysierbaren Reste X bedeutet und R' für einen einbindigen, nicht hydrolysierbaren Rest steht, der sich von mindestens einer der vorstehend bei den Resten R beschriebenen organischen Verbindungen ableitet.

[0078] Beispiele für gut geeignete hydrolysierbare Siliziumverbindungen (D) sind Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetraethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropyldimethoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropyldiethoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropyldipropoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropylmethoxyethoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropylethoxypropoxysilan sowie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropylethoxypropoxysilan. Weitere Beispiele sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 872 500 A1, Seite 4, Zeilen 37 bis 49, bekannt.

[0079] Sofern verwendet, kann die Menge an hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (D) der allgemeinen Formel III, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren Siliziumverbindungen (D) in einer Menge von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 18, besonders bevorzugt 0,3 bis 15, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 12 und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0080] Die Hydrolyse und Kondensation kann außerdem in der Gegenwart mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung (E) der allgemeinen Formel IV:



worin die Indizes p und r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeuten, mit der Maßgabe, daß p + r = 2, 3 oder 4, insbesondere 3 oder 4, M für Zinn, Bor, Aluminium, Titan oder Zirkonium, insbesondere Aluminium, steht, X mindestens einen der vorstehend beschriebenen hydrolysierbaren Reste X bedeutet und R' für einen einbindigen, nicht hydrolysierbaren Rest steht, der sich von mindestens einer der vorstehend bei den Resten R beschriebenen organischen Verbindungen ableitet.

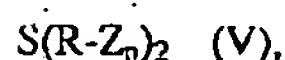
[0081] Beispiele geeigneter hydrolysierbarer Metallverbindungen (E) der allgemeinen Formel IV sind beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 450 625 A1, Seite 4, Zeile 47, bis Seite 5, Zeile 32, bekannt, wobei die dort erwähnten Vanadinylverbindungen anstelle oder zusätzlich zu den hydrolysierbaren Metallverbindungen (E) eingesetzt werden können.

[0082] Besonders bevorzugt wird Aluminiumtri-sec-butylat verwendet.

[0083] Sofern verwendet, kann die Menge an hydrolysierbaren Metallverbindungen (E) der allgemeinen Formel IV

die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren Metallverbindungen (E) in einer Menge von 1 bis 25, bevorzugt 2 bis 22, besonders bevorzugt 3 bis 20, ganz besonders bevorzugt 4 bis 18 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

- 5 [0084] Darüber hinaus kann die Hydrolyse und Kondensation in der Gegenwart mindestens einer organischen Thioverbindung (F) der allgemeinen Formel V durchgeführt werden:



- 10 worin der Index n und die Variable Z die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

[0085] Beispiele für besonders gut geeignete organische Thioverbindungen (F) sind Bis-(6-hydroxyhexyl)-, Bis-(5-hydroxypentyl)-, Bis-(4-hydroxybutyl)-, Bis-(3-hydroxypropyl)- und Bis-(2-hydroxyethyl)-sulfid (Thiodiethanol).

- 15 [0086] Sofern verwendet, kann die Menge an organischen Thioverbindungen (F) der allgemeinen Formel IV, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

- [0087] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Hydrolyse und Kondensation von einer Komplexierung begleitet sein. Dabei werden die Komplexierungsmittel (G) aus der Gruppe der organischen Verbindungen, die Chelatliganden bilden, ausgewählt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um nicht aromatische organische Verbindungen. Die organischen Verbindungen (G) enthalten mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen (G) der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Hydrolyse und Kondensation und/oder die Vernetzung zur fertigen Beschichtung nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen (G) sind Dimethylglyoxim oder Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester. Ergänzend wird auf Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen.

- 20 [0088] Sofern verwendet, kann die Menge an Komplexierungsmitteln (G), die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden die Komplexierungsmittel (G) in einer Menge von 1 bis 25, bevorzugt 2 bis 22, besonders bevorzugt 3 bis 20, ganz besonders bevorzugt 4 bis 18 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

- [0089] Die Hydrolyse und Kondensation sowie gegebenenfalls die Komplexierung der vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte kann gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösemitteln, vorzugsweise aromatenfreien Lösemitteln, durchgeführt werden. Vorzugsweise wird lösemittelfrei gearbeitet. Vorzugsweise werden dabei die vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte vorgelegt und homogenisiert. Anschließend wird bei Raumtemperatur die für die Hydrolyse und Kondensation erforderliche Wassermenge zudosiert. Hiernach wird die Reaktionsmischung vorzugsweise während 12 bis 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Wassermenge wird so zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen vermieden werden. Dies kann über die Zulaufgeschwindigkeit geregelt werden oder es gelingt z. B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z. B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z. B. 80%igem Ethanol, oder Salzhydraten, z. B. $CaCl_2 \times 6H_2O$.

[0090] Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators.

- 45 [0091] Als Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren eignen sich protonen- oder hydroxylionenabspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organisch oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure sowie organische oder anorganische Basen wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z. B. Natrium, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z. B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak oder Triethylamin besonders bevorzugt.

- 50 [0092] Die resultierenden erfindungsgemäßen Sole können noch übliche und bekannte Zusatzstoffe (H) enthalten. Geeignet sind alle Zusatzstoffe (H), welche das Eigenschaftsprofil der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere die optischen Eigenschaften (Appearance) und Kratzfestigkeit der Beschichtungen, nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren und verbessern.

- [0093] Sollen die erfindungsgemäßen Sole der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Beschichtungen dienen, enthalten sie mindestens ein Pigment als Zusatzstoff (II).

[0094] Vorzugsweise werden die Pigmente (II) aus der Gruppe bestehend, aus üblichen und bekannten organischen und anorganischen farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten und üblichen und bekannten organischen und anorganischen Füllstoffen, ausgewählt.

- 60 [0095] Ferner können die erfindungsgemäßen Sole Zusatzstoffe (H) enthalten, die sowohl in den pigmentierten als auch in den nicht pigmentierten erfindungsgemäßen Solen verwendet werden können. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (H) sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 170 A1, Spalte 13, Seite 6, bis Spalte 14, Zeile 2, DE 199 24 171 A1, Seite 8, Zeile 65, bis Seite 9, Zeile 33, oder DE 198 39 453 A1, Seite 6, Zeile 68, bis Seite 7, Seite 6, bekannt.

- 65 [0096] Nicht zuletzt können die erfindungsgemäßen Sole Photoinitiatoren als Zusatzstoffe (H) enthalten. Geeignete Photoinitiatoren (H) sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen), oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und

Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden

[0097] Die Zusatzstoffe (II) können vor, während und/oder nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Sole zugegeben werden; vorzugsweise werden sie nach der Herstellung zugesetzt 5

[0098] Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Sole kann sehr breit variieren und richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck. Werden die erfindungsgemäßen Sole beispielsweise als nicht pigmentierte Beschichtungsstoffe zur Herstellung dünner, hochkratzfester Beschichtungen einer Schichtdicke < 5 µm verwendet, liegt der Festkörpergehalt vorzugsweise unter 50, bevorzugt unter 40, besonders bevorzugt unter 30 und insbesondere unter 20 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige erfindungsgemäße Sol. Sollen die erfindungsgemäßen Sole beispielsweise als Bestandteile von Dual-Cure-Beschichtungsstoffen verwendet werden, liegt der Festkörpergehalt vorzugsweise bei 10 bis 90, bevorzugt 15 bis 85, besonders bevorzugt 20 bis 80, ganz besonders bevorzugt 25 bis 75 und insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige erfindungsgemäße Sol. Vorteilhafte Festkörpergehalte von erfindungsgemäßen Solen, die anderen Verwendungszwecken zugeführt werden sollen, kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche einstellen. 10 15

[0099] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile. Dabei können Mischaggregate, wie Rührkessel, Dissolver, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, statische Mischer, Zahnkranz-Dispergatoren oder Extruder, verwendet werden. Hierbei wird vorzugsweise unter Ausschluß von aktinischer Strahlung gearbeitet, um eine Schädigung der erfindungsgemäßen Sole, insbesondere durch eine vorzeitige Vernetzung, zu vermeiden. 20

[0100] Die erfindungsgemäßen Sole können als solche als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet werden. Vorzugsweise werden sie als Beschichtungsstoffe zur Herstellung von pigmentierten und nicht pigmentierten, insbesondere nicht pigmentierten, Beschichtungen verwendet. Dabei liefern die erfindungsgemäßen Sole dünne, hochkratzfeste Beschichtungen, die auf den unterschiedlichsten Substraten fest haften. 25

[0101] Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Sole als Bestandteil von Dual-Cure-Beschichtungsstoffen, -Klebstoffen und -Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Sole als Bestandteil von Dual-Cure-Beschichtungsstoffen, insbesondere Dual-Cure-Klarlacken, verwendet. 30

[0102] Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, insbesondere Dual-Cure-Klarlacke, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbarer Bestandteile, wie Bindemittel, Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls Reaktivverdünner enthalten, sind beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 198 18 735 A1, DE 199 08 013 A1, DE 199 08 018 A1, DE 199 20 799 A1 oder DE 199 20 801 A1, der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 oder der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170 bekannt oder sie werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 41 635.7 beschrieben. 35

[0103] Diese Dual-Cure-Beschichtungsstoffe können Einkomponentensysteme sein, worin die Vernetzungsmittel und die Bindemittel nebeneinander vorliegen. Sie können auch Mehrkomponentensysteme darstellen, bei denen wegen der hohen Reaktivität der Vernetzungsmittel, wie beispielsweise die aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A1, Seite 7, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile 46, i. V. m. Seite 3, Zeile 43, bis Seite 5, Zeile 31, partiell blockierten oder unblockierten Polyisocyanate, Bindemittel und Vernetzungsmittel bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander gelagert werden müssen. Vorzugsweise sind die Dual-Cure-Klarlacke Einkomponentensysteme. 40

[0104] Ein besonders vorteilhafter Dual-Cure-Beschichtungsstoff enthält

(I) mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend im statistischen Mittel mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe und mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül, und

(II) mindestens ein Bindemittel mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe. 45 (C) 2

mindestens
aber hyp

[0105] Dabei können als Blockierungsmittel, als reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und als isocyanatreaktive funktionelle Gruppen die vorstehend beschriebenen Gruppen in Betracht 50

[0106] Das Vernetzungsmittel (I) kann in beliebiger Weise hergestellt werden.

[0107] Indes sind Vernetzungsmittel (I) von besonderem Vorteil, die aus mindestens einem Polyisocyanat mit einer Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,0 hergestellt werden. Vorzugsweise hatte das Polyisocyanat eine Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 6,0, bevorzugt 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,5 und insbesondere 2,0 bis 3,5. Im Hinblick auf die bessere Witterungsbeständigkeit und Vergilbungsbeständigkeit werden aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate bevorzugt verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "cycloaliphatisches Diisocyanat" ein Diisocyanat, worin mindestens eine Isocyanatgruppe an einen cycloaliphatischen Rest gebunden ist. 55 60

[0108] Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylme- 65

than-4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat.

[0109] Beispiele geeigneter acyclischer aliphatischer Diisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2- 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, insbesondere Hexamethylendiisocyanat.

[0110] Beispiele geeigneter Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität > 2 sind Polyisocyanate, insbesondere auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat, die Isocyanat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppen aufweisen und die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten erhältlich sind. Hiervon sind die allophanatgruppenhaltigen von Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet. Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

[0111] Die vorstehend beschriebenen Polyisocyanate werden mit mindestens einer Verbindung, die mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält, umgesetzt. Beispiele geeigneter Verbindungen mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe sowie mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
- Hydroxyalkylester und Hydroxycycloalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern

[0112] Außerdem werden die Polyisocyanate mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel umgesetzt.

[0113] In einer ersten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung des Vernetzungsmittels (I) durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Verbindungen mit den Polyisocyanaten in einem Molverhältnis, daß im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe im resultierenden Addukt verbleibt, die für die Umsetzung mit den vorstehend beschriebenen Blockierungsmitteln zur Verfügung steht.

[0114] In einer zweiten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung des Vernetzungsmittels (I) durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel mit den Polyisocyanaten in einem Molverhältnis, daß im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe im Addukt verbleibt, die für die Umsetzung mit den vorstehend beschriebenen Verbindungen zur Verfügung steht.

[0115] In einer dritten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung des Vernetzungsmittels (I), indem man die vorstehend beschriebenen Verbindungen und die vorstehend beschriebenen Blockierungsmittel in einem Eintopfverfahren mit den Polyisocyanaten umsetzt.

[0116] Unabhängig davon, welche Variante für die Herstellung der Vernetzungsmittel (I) gewählt wird, sind hierin keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden bzw. nicht mehr nachweisbar.

[0117] Der Gehalt des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems an den Vernetzungsmitteln (I) kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der übrigen wesentlichen Bestandteile hinsichtlich der Vernetzungsreaktionen und nach der Vernetzungsdichte, die in den Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen eingestellt werden soll. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Vernetzungsmitteln (I) bei 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55, besonders bevorzugt 20 bis 50 und insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems.

[0118] Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems ist mindestens ein Bindemittel (II) mit im statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen im Molekül. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen. Das Bindemittel (II) kann darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten.

[0119] Beispiele für geeignete Bindemittel (II) sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, Seite 457, "Polyaddition" und "Polyadditionsharze (Polyaddukte)", sowie Seiten 463 und 464, "Polykondensate", "Polykondensation" und "Polykondensationsharze", sowie Seiten 73 und 74, "Bindemittel", verwiesen.

[0120] Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate (II) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

[0121] Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (II) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane insbesondere Polyester-Polyurethane

[0122] Von diesen Bindemitteln (II) weisen die (Meth)Acrylatcopolymerisate besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0123] Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (II) sind

- 1 Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen wie
 - Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist; oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält; wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanol- oder Methylpropanediolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
 - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
 - Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -trialylether;
 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder
 - Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere (b1)
- 2 Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie
 - Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
 - olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;
 - Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder
 - Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).
3. Monomere, die im wesentlichen oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen sind, wie:

Monomere (31):

Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (b31) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-dioldi(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (b31) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogeleilchen vorliegen.

Monomere (32):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z. B. Propylentriener, Propylentetraener und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z. B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt

werden – wegen der guten Verfügbarkeit – Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester dieser Art werden unter der Marke VeoVa® vertrieben (vgl. auch Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

Monomere (33):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel VI:



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell- oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkylalkoxy- und Cycloalkylalkoxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans-Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol); insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (b33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

Monomere (34):

Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

Monomere (35):

Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Monomere (36):

Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylendichlorid oder Vinylenddifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

Monomere (37):

Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

Monomere (38):

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18 bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

Monomere (39):

Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbornen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien.

und/oder

4. Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

[0124] Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (II) führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

[0125] Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymerisate (II) werden in den europäischen Pa-

DE 101 43 414 A 1

tentanmeldungen EP 0 767 185 A1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B1 oder DE 27 49 576 B1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A1, US 5,480,493 A1, US 5,475,073 A1 oder US 5,534,598 A1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten 5
Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 10 71 241 B1, EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

[0126] Die Einführung von funktionellen Gruppen mit mindestens einer durch aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung kann durch polymeranaloge Umsetzung der vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisate (II) mit geeigneten Verbindungen, die durch aktinische Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, erfolgen. Beispielsweise können gegebenenfalls vorhandene seitenständige Glycidylgruppen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (II) mit (Meth)Acrylsäure umgesetzt werden 10

[0127] Der Gehalt des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems an Bindemitteln (II) kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der Bindemittel (II) hinsichtlich der Vernetzungsreaktionen Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5 bis 40, bevorzugt 6 bis 35, besonders bevorzugt 7 bis 30 und insbesondere 8 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems 15

[0128] Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems ist das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Sol. Der Gehalt des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems an dem erfindungsgemäßen Sol kann ebenfalls breit variieren Vorzugsweise liegt der Gehalt an Sol-Festkörper bei 5 bis 70, bevorzugt 6 bis 20
65, besonders bevorzugt 7 bis 60 und insbesondere 8 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems

[0129] Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Einkomponentensystem noch mindestens eine der vorstehend beschriebenen Verbindungen (B) enthalten, die nicht über die erfindungsgemäßen Sole eingetragen wird Die Menge an zusätzlichen Verbindungen (B) liegt vorzugsweise bei 5 bis 40, bevorzugt 6 bis 35, besonders bevorzugt 7 bis 30 und insbesondere 8 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems 25

[0130] Außerdem kann das erfindungsgemäße Einkomponentensystem ebenfalls mindestens einen der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (H) enthalten Die Auswahl richtet sich vor allem nach dem Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Einkomponentensystems

[0131] Das erfindungsgemäße Einkomponentensystem kann als Dual-Cure-Klebstoff, Dual-Cure-Dichtungsmasse 30
oder Dual-Cure-Beschichtungsstoff dienen

[0132] Hierbei können die Dual-Cure-Klebstoffe, -Dichtungsmassen und -Beschichtungsstoffe flüssige lösemittelhaltige Systeme (konventionelle Systeme), flüssige lösemittelfreie Systeme (100%-Systeme) oder lösemittelfreie feste Systeme sein Im Falle von Beschichtungsstoffen werden die lösemittelfreien festen Systeme auch als Pulverlacke bezeichnet Diese können auch in Wasser dispergiert sein Dispersionen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Pulverslurry-Lacke bezeichnet. Vorzugsweise werden flüssige lösemittelhaltige, d. h. konventionelle Dual-Cure-Klebstoffe, -Dichtungsmassen und -Beschichtungsstoffe verwendet 35

[0133] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Einkomponentensystem als Dual-Cure-Klarlack, insbesondere als konventioneller Dual-Cure-Klarlack, verwendet. In diesem Falle liegt der Festkörpergehalt vorzugsweise bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 40
60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Einkomponentensystem

[0134] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Einkomponentensysteme weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es können die vorstehend bei den erfindungsgemäßen Solen beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen angewandt werden

[0135] Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klebstoffe dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen Klebschichten 45
auf grundierten und ungrundierten Substraten.

[0136] Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Dichtungsmassen dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten

[0137] Die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe dienen der Herstellung ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen und/oder farb- und/oder effektgebender Lackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten 50

[0138] Die erfindungsgemäßen Einkomponentensysteme erweisen sich gerade bei dieser Verwendung als besonders vorteilhaft. Ganz besondere Vorteile resultieren bei ihrer Verwendung zur Herstellung von Klarlackierungen, insbesondere im Rahmen des sogenannten Naß-in-naß-Verfahrens, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Basislacksschicht einen Klarlack appliziert und die resultierende Klarlacksschicht gemeinsam mit der Basislacksschicht thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet. 55

[0139] Als Substrate kommen alle zu lackierenden, zu verklebenden und/oder abzudichtenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht

[0140] Geeignete Substrate bestehen aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien. 60

[0141] Demnach sind die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen für das Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien oder Teilen hiervon, von Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, von Möbeln, Fenstern und Türen sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Radkappen oder Felgen, von Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Motorwicklungen oder Transformatorkwicklungen, und von weißer Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, hervorragend 65

geeignet

[0142] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht

5 [0143] Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit

10 Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden

[0144] Die Applikation der Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen, insbesondere der Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

[0145] Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Dual-Cure-Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

20 [0146] Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

[0147] Bevorzugt wird die Applikation bei Belichtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Dual-Cure-Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

30 [0148] Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Einkomponentensysteme für die Herstellung von Füllerlackierungen, Unidecklackierungen, Basislackierungen und Klarlackierungen in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerlackierungen liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90 µm, im Falle der Unidecklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 40, besonders bevorzugt 7 bis 30 und insbesondere 8 bis 25 µm, und im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 85 und insbesondere 25 bis 80 µm.

35 [0149] Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten Schichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel oder Wasser. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80°C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der applizierten Schichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

40 [0150] Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung; und/oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der applizierten Schichten gewährleistet werden.

45 [0151] Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden. Vorzugsweise wird unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet.

[0152] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampfampfen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden.

55 [0153] Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschnidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

60 [0154] Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and F. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

[0155] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

65 [0156] Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit

aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur $> 90^{\circ}\text{C}$, bevorzugt 90 bis 180°C , besonders bevorzugt 110 bis 160°C und insbesondere 120 bis 150°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min.

[0157] Thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gehenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

[0158] Ein weiterer Vorteil der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen ist, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale insbesondere vollständige Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auch nicht mehr leicht durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt wie sie beispielsweise beim Einbau weiterer Bestandteile von Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien einfügen können.

[0159] Die aus den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klebstoffen und -Dichtungsmassen hergestellten erfindungsgemäßen Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen und/oder rasch wechselnden klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit auch über lange Zeiträume hinweg.

[0160] Die aus den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher im Innen- und Außenbereich verwendbar.

[0161] Die mit Hilfe der Dual-Cure-Beschichtungsstoffe hergestellten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind, was Farbe, Effekt, Glanz und D O I (distinctiveness of the reflected image) betrifft, von höchster optischer Qualität, haben eine glatte, strukturfreie, harte, flexible und kratzfesten Oberfläche, sind witterungs-, chemikalien- und eich-beständig, sie vergilben nicht und zeigen keine Rißbildung und Delamination der Schichten.

[0162] Daher weisen auch die erfindungsgemäßen grundierten und ungrundierten Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Kleinteile, Emballagen, Coils, weiße Ware und elektrische Bauteile, oder Möbel, Türen oder Fenster, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit mindestens einem erfindungsgemäßen Klebstoff verklebt sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchsdauer, auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Bindemittels (II)

[0163] In einen Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, der mit einem Rührer, einem Tropftrichter für den Monomerzulauf und einem Tropftrichter für den Initiatorzulauf, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C vorgelegt. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt, wonach bei dieser Temperatur unter Rühren eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 213 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 49 Gewichtsteilen Acrylsäure während vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat und 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels während viereinhalb Stunden gleichmäßig zudosiert wurden. Mit den Zulaufen wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Reaktionsmischung während zwei Stunden bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Mischung aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Bindemittellösung (II) wies einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-% auf (1 h/ 130°C).

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Vernetzungsmittels (I)

[0164] 1.538 Gewichtsteile eines handelsüblichen acrylat- und isocyanatfunktionellen Polyisocyanats (Roskyda® UA VPI S 2337 der Firma Bayer AG) wurden in 838 Gewichtsteilen einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C gelöst. Die Lösung wurde in einen Reaktor, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Ölheizung, eingewogen und auf 60°C aufgeheizt. Über eine Feststoffdosiereinrichtung wurden 418 Gewichtsteile Dimethylpyrazol in drei Portionen zugegeben, wobei mit jeder Zugabe eine exotherme Reaktion eintrat. Nach jeder der Zugaben wurde zunächst das Abklingen der Exothermie abgewartet, bevor die nächste Zugabe erfolgte. Der Gehalt an freien Isocyanatgruppen wurde stündlich bestimmt. Bei einem Isocyanatgehalt $< 0,01\%$ wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Die Lösung (I) hatte einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-%.

DE 101 43 414 A 1

Beispiele 1 und 2

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole 1 und 2

- [0165] In einem geeigneten Rührgefäß wurden Aluminiumtri-sec -butylat und Dimethyldiethoxysilan sowie eine äquimolare Menge Acetessigsäurester (bezogen auf das Aluminat) unter Rühren zugegeben, so daß die Temperatur unter 30°C blieb. Anschließend wurden unter Rühren Dipentaerythripentaacrylat und die übrigen hydrolysierbaren Siliziumverbindungen hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde während 30 Minuten homogenisiert. Bei Raumtemperatur wurde während 45 Minuten Wasser mit einer Zulaufgeschwindigkeit von etwa 0,4 ml/min unter Rühren zu der Mischung zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- [0166] Die Ausgangsprodukte und ihre Mengen finden sich in der Tabelle I.

Tabelle I

Die Ausgangsprodukte für die erfindungsgemäßen Sole 1 und 2 ihre Mengen

Ausgangsprodukt	Beispiele:			
	1		2	
	Mol	Gew.-%	Mol	Gew.-%
Aluminiumtri-Sec.-Butylat	0,2	12,4	0,2	11,7
Dimethyldiethoxysilan	0,13	4,7	0,12	4,4
3-Aminopropyltriethoxysilan	0,05	2,8	0,05	2,6

DE 101 43 414 A 1

3-Methacryloxypropyl-
trimethoxysilan

0,3 18,7 0,3 17,7

5

Mit Dimethylpyrazol
blockiertes 3-Isocya-
natopropyltriethoxy-
silan

0,15 13,6 0,3 25,7

10

Glycidoxypropyltri-
methoxysilan

0,15 8,9 - -

15

Acetessigsäureester

0,2 6,5 0,2 6,2

20

Wasser

2,6 11,7 2,6 11,1

25

Dipentaerythritpenta-
Acrylat

- 20,7 - 20,7

30

Festkörpergehalt
(15 Minuten/180 °C)
(Gew.-%)

- 57,2 - 57,2

35

40

[0167] Die erfindungsgemäßen Sole der Beispiele 1 und 2 waren hervorragend für die Herstellung von dünnen, hoch-
kratzfesten Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate geeignet. Außerdem waren sie ausgezeichnet für die
Herstellung von erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacken geeignet. Trotz ihrer Herstellung bei Raumtemperatur waren
sie ausgesprochen lagerstabil, ohne dass sie gekühlt werden mußten. Dies war logistisch, apparativ, verfahrenstechnisch
und sicherheitstechnisch besonders vorteilhaft.

45

Beispiele 3 und 4

50

Die Herstellung erfindungsgemäßer Dual-Cure-Klarlacke und erfindungsgemäßer Klarlackierungen hieraus

[0168] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacke der Beispiele 3 und 4 wurde zunächst ein
Stammlack aus 35,9 Gewichtsteilen der Bindemittellösung (II) des Herstellbeispiels 1, 1,0 Gewichtsteilen eines substi-
tuierten Hydroxyphenyltriazins (65%-ig in 1-Butanol), 1,0 Gewichtsteilen N-Aminoether-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyle-
ster (Tinuvin® 123 der Firma Ciba Specialty Chemicals), 0,4 Gewichtsteilen eines Verlaufmittels (BYK® 306 der
Firma Byk Chemie), 0,5 Gewichtsteilen Lucirin® TPO (Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft), 1,0 Ge-
wichtsteilen Genocure® MBF (Photoinitiator der Firma Rahn), 2,0 Gewichtsteilen Irgacure® 184 (Photoinitiator der
Firma Specialty Chemicals, Inc.), 10,8 Gewichtsteilen Solventnaphtha und 27,4 Gewichtsteilen Butyldiglykolacetat her-
gestellt.

55

60

[0169] Der Stammlack, das Vernetzungsmittel (I) gemäß Herstellbeispiel 2 und die erfindungsgemäßen Sole 1 und 2
gemäß den Beispielen 1 und 2 sowie eine Dibutylzinndilaurat (Vernetzungskatalysator) enthaltende Lösung wurden in
den aus der Tabelle 2 ersichtlichen Mengenverhältnissen miteinander vermischt, homogenisiert.

65

Tabelle 2

Die stoffliche Zusammensetzung (in Gew %) der Dual-Cure-Klarlacke der Beispiele 3 und 4

Bestandteil	Beispiele:	
	1	2
Stammlack	34,82	34,82
Sol gemäß Beispiel 1	41,98	-
Sol gemäß Beispiel 2	-	41,98
Vernetzungsmittel II gemäß Herstellbeispiel 2	22,76	22,76
Dibutylzinndilaurat-Lösung	0,44	0,44

[0170] Die Dual-Cure-Klarlacke der Beispiele 3 und 4 wurden jeweils mit 27,4 Gewichtsteilen Butylacetat und 10 Gewichtsteilen Solventnaphtha auf eine Viskosität von 18 Sekunden im DIN A4-Auslaufbecher eingestellt und gesiebt (Maschenweite 31 µm). Sie wurden zur Herstellung von Klarlackierungen in fargebenden Mehrschichtlackierungen verwendet.

[0171] Zur Herstellung der Mehrschichtlackierungen wurden Prüftafeln aus Stahl, die mit Elektrotacklackierungen einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die resultierenden Wasserfüllerschichten wurden während 20 Minuten bei 165°C eingebrannt, so daß Füllerlackierungen einer Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierten. Die Füllerlackierungen wurden anschließend mit einem schwarzen Wasserbasislack in einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm beschichtet, und die resultierenden Wasserbasislackschichten wurden während 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Hiernach wurden die Klarlacke der Beispiele 3 und 4 nass-in-nass in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Klarlackschichten wurden während 5 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet.

[0172] Anschließend wurden in einer ersten Serie die Wasserbasislackschichten und die Klarlackschichten während 20 Minuten bei 140°C in einem Umluftofen thermisch gehärtet. Die thermisch gehärteten Klarlackschichten wurden danach noch mit UV-Strahlung gehärtet (Dosis: 1.500 mJ/cm²). Es resultierten Klarlackierungen einer Trockenschichtdicke von 60 bis 65 µm.

[0173] Zur Simulation der Härtung der Klarlackschichten in den Schattenzonen wurden die Klarlackschichten in einer zweiten Serie nur thermisch gehärtet, wobei die vorstehend beschriebenen Bedingungen angewandt wurden.

[0174] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen der ersten Serie wurden wie folgt getestet: Glanz und Haze der Mehrschichtlackierungen wurden nach DIN 67530 bestimmt.

[0175] Die Mikroeindringhärte wurde als Universalhärte bei 25,6 mN mit einem Fischerscope 100 V mit Diamantpyramide nach Vickers gemessen.

[0176] Die Kratzfestigkeit der Mehrschichtlackierungen wurden nach dem Sandtest bestimmt. Hierzu wurde die Lackoberfläche mit Sand belastet (20 g Quarz-Silbersand 1,5-2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Bodenplan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

Außerdem wurde die Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest bestimmt. Für diesen Test wurden die Prüftafeln mit den Mehrschichtlackierungen mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde. Es wurde die in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27-37, beschriebene Vorschrift angewandt, wobei sie allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde. Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschnüttel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebes in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben. Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50°C) gespanntes

DE 101 43 414 A 1

Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht betrug 2000 g. Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült, und die Prüfplatte wurden mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

[0177] Außerdem wurde die Kratzfestigkeit nach dem in der Fachwelt bekannten Amtec-Kistler-Test bestimmt (vgl. T. Klimmasch, T. Engbert, Technologietage, Köln, DFO, Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, 1997).

[0178] Ferner wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Stahlwolle-Tests bestimmt. Dazu wurde die flache Seite eines Schlosserhammers nach DIN 1041 mit einer Lage Stahlwolle bespannt. Dann wurde der Hammer vorsichtig im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt und ohne zu verkanten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Klarlackierungen geführt. Es mußten bei jeder Prüfung 10 Doppelhübe während 15 Sekunden durchgeführt werden. Das Schädigungsbild wurde wie folgt benotet:

Note Schädigungsbild

- | | | |
|---|---------------------------------|----|
| 1 | keine Kratzer | |
| 2 | geringe Anzahl an Kratzern | |
| 3 | mäßige Anzahl an Kratzern | 20 |
| 4 | mittelstarke Anzahl an Kratzern | |
| 5 | große Anzahl an Kratzern | |
| 6 | sehr viele Kratzer | |

[0179] Außerdem wurde das Schädigungsbild nach 200 Doppelhüben ermittelt und die Tiefe der Kratzer qualitativ bestimmt.

[0180] Die Mehrschichtlackierungen der zweiten Serie wurden der Fingernägel-Prüfung unterzogen.

[0181] Die in dieser Weise ermittelten anwendungstechnischen Eigenschaften sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

DE 101 43 414 A 1

Tabelle 3

Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen der Beispiele 3 und 4

Eigenschaft	Beispiele:	
	3	4
Glanz (Einheiten):	91	91
Haze (Einheiten):	12	17
Mikroeindringhärte (mN):	131,1	133,1
Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest		
Glanzdiffereenz (Einheiten):	2	3,8
Kratzfestigkeit nach dem Sandtest		
Glanzdiffereenz (Einheiten):	11,5	9,1
Kratzfestigkeit nach Amtec-Kistler:		
Glanzdiffereenz vor Reinigung (Einheiten):	32	23
Glanzdiffereenz nach Reinigung mit Ethanol (Einheiten):	24	20
Kratzfestigkeit gegenüber Stahlwolle:		
(10 Doppelhübe) (Note):	3	5
(200 Doppelhübe) (Note):	3	5
Tiefe der Kratzer nach 200 Doppelhüben:	oberflächlich	oberflächlich
Schattenzonen-Härtung:		
Fingernagel-Prüfung:	zäh-flexibel	zäh-flexibel
	nicht abkratzen	nicht abkratzen

[0182] Die in der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einen hohen Glanz, einen geringen Haze, eine sehr gute Härte und eine besonders hohe Kratzfestigkeit auch in den Schattenzonen aufwiesen

Patentansprüche

- 1 Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polysiloxan-Sole, (Dual-Cure-Polysiloxan-Sole) herstellbar

DE 101 43 414 A 1

durch Hydrolyse und Kondensation

(A) mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung der allgemeinen Formel I:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

m 1, 2 oder 3;

n 1, 2 oder 3;

X hydrolysierbarer Rest;

R nicht hydrolysierbarer zweibindiger organischer Rest;

Y blockierte Isocyanatgruppe;

in der Gegenwart von

(B) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

2 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Hydrolyse und Kondensation in der Gegenwart

(C) mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung allgemeinen Formel II:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

m 1, 2 oder 3;

n 1, 2 oder 3;

X hydrolysierbarer Rest;

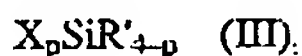
R nicht hydrolysierbarer zweibindiger organischer Rest;

Z isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und/oder Epoxidgruppe;

herstellbar sind.

3 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Gegenwart

(D) mindestens einer hydrolysierbaren Siliziumverbindung der allgemeinen Formel III:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

p 1, 2, 3 oder 4;

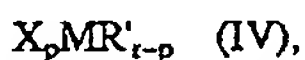
X hydrolysierbarer Rest;

R' nicht hydrolysierbarer, einbindiger organischer Rest;

herstellbar sind.

4 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Gegenwart

(E) mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung der allgemeinen Formel IV:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

p und

r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, mit der Maßgabe, daß $p + r = 2, 3$ oder 4 ;

M Zinn, Bor, Aluminium, Titan oder Zirkonium;

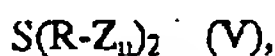
X hydrolysierbarer Rest;

R' nicht hydrolysierbarer, einbindiger organischer Rest;

herstellbar sind.

5 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Gegenwart

(F) mindestens einer organischen Thioverbindung der allgemeinen Formel V:



worin der Index und die Variable die vorstehend angegebene Bedeutung haben;

herstellbar sind.

6 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung herstellbar sind

7 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexierungsmittel (G) aus der Gruppe der organischen Verbindungen, die Chelatliganden bilden, ausgewählt werden

8 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe bestehend aus Thiolgruppen, Hydroxylgruppen und primären und sekundären Aminogruppen ausgewählt werden.

9 Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer

Strahlung aktivierbaren Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen sind

10. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen") sind.

11. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen enthaltenen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinyl-ester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, ausgewählt werden.

12. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Indizes m und n unabhängig voneinander für 1 stehen

13. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Reste X aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen und Halogenatomen, Hydroxylgruppen und primären und sekundären Aminogruppen sowie substituierten und unsubstituierten Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Alkoxy-carbonyl-, Cycloalkoxy-carbonyl- und Aryloxy-carbonylgruppen, ausgewählt werden.

14. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbaren Reste X aus der Gruppe der Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ausgewählt werden

15. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht hydrolysierbaren, zweibindigen organischen Reste aus der Gruppe, bestehend aus zweibindigen Resten, die sich von mindestens einer der folgenden organischen Verbindungen ableiten:

(i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

(ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie

(iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

ausgewählt werden

16. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockierungsmittel für die blockierte Isocyanatgruppe Y aus der Gruppe, bestehend aus

(i) Phenolen, wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, tert-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert-Butyl-4-hydroxytoluol;

(ii) Lactamen, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;

(iii) aktiven methylenischen Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;

(iv) Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

(v) Mercaptanen, wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercapto-benzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

(vi) Säureamiden, wie Acetoamid, Acetoanisidinamid, Acylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;

(vii) Imiden, wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;

(viii) Aninen, wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;

(ix) Imidazolen, wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;

(x) Harnstoffen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

(xi) Carbamaten, wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;

(xii) Iminen, wie Ethylenimin;

(xiii) Oximen, wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylthylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorhexanonoxime;

(xiv) Salzen der schwefeligen Säure, wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;

(xv) Hydroxamsäureestern, wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMII) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder

(xvi) substituierten Pyrazolen und Triazolen; sowie

(xvii) Gemischen dieser Blockierungsmittel;

ausgewählt werden.

17. Dual-Cure-Polysiloxan-Sole nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht hydrolysierbaren, einbindigen organischen Rest R' aus der Gruppe, bestehend aus einbindigen Resten, die sich von mindestens einer der folgenden organischen Verbindungen ableiten:

(i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

DE 101 43 414 A 1

- (ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie
 (iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten; ausgewählt werden. 5
- 18 Verfahren zur Herstellung von Dual-Cure-Polysiloxan-Solen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 durch Hydrolyse und Kondensation
 (A) mindestens einer Siliziumverbindung der allgemeinen Formel I: 10
- $$X_m Si(R-Y_n)_{4-m} (I);$$
- worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:
 m 1, 2 oder 3;
 n 1, 2 oder 3;
 X hydrolysierbarer Rest; 15
 R nicht hydrolysierbarer zweibindiger organischer Rest;
 Y blockierte Isocyanatgruppe;
 dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während und/oder nach der Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Siliziumverbindung I
 (B) mindestens eine Verbindung, enthaltend mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe; 20
- zusetzt
- 19 Verwendung der Dual-Cure-Polysiloxan-Sole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen. 25
- 20 Verwendung der Dual-Cure-Polysiloxan-Sole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 als Bestandteil von Dual-Cure-Beschichtungsstoffen, -Klebstoffen und -Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen
- 21 Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe Dual-Cure-Klarlacke sind. 30
- 22 Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware verwendet werden 35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.